

HYDROPHILIC COATING COMPOSITION

Patent number: JP11181339
Publication date: 1999-07-06
Inventor: ISHIBASHI HIROTAKE; HAYAKAWA MAKOTO
Applicant: TOTO LTD
Classification:
- international: **C09D5/00; C09D5/16; C09D7/12; C09K3/18; C09D5/00; C09D5/16; C09D7/12; C09K3/18; (IPC1-7): C09D7/12; C09D5/00; C09D5/16; C09K3/18**
- european:
Application number: JP19970365827 19971222
Priority number(s): JP19970365827 19971222

Report a data error here

Abstract of JP11181339

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating composition comprising a one-package aqueous fluid which can be safely handled, is little in troublesomeness in working, excellent in stability and little in influence to the environment, capable of firmly set on a substrate at a low temperature ranging from room temperature to about 200 deg.C, and capable of giving a coating film surface which can be highly hydrophilized responding to the photoexcitation of the constituent photocatalytic titanium oxide.

SOLUTION: The room-temperature-settable coating composition comprises an aqueous fluid containing photocatalytic titanium oxide particles having a particle diameter of 1-100 nm and tin oxide particles having a particle diameter of 1-100 nm and having a pH of 8-12 or a pH of 0-5, and a coating film exhibits hydrophilicity when it is formed on a substrate and irradiated with ultraviolet rays at a wavelength of 200-400 nm and, and the photocatalytic titanium oxide is photoexcited.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 8 1 3 3 9

(43) 公開日 平成11年(1999)7月6日

(51) Int. Cl. ⁶ 識別記号

C 0 9 D 7/12
5/00

F I

C 0 9 D 7/12 Z
5/00 Z
L

5/16
C 0 9 K 3/18

5/16
C 0 9 K 3/18

審査請求 有 請求項の数 1 0 F D

(全 1 0 頁)

(21) 出願番号 特願平9-365827

(22) 出願日 平成9年(1997)12月22日

(71) 出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72) 発明者 石橋 弘孝

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

東陶機器株式会社内

(72) 発明者 早川 信

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

東陶機器株式会社内

(54) 【発明の名称】 親水性コーティング組成物

(57) 【要約】

【課題】 作業上の繁雑さが少なくかつ安全であり、環境への影響も少ない液の安定性にも優れた一液タイプの水性液からなり、室温から200度程度の低温で基材に固着可能であり、かつ塗膜表面が光触媒性酸化チタンの光励起に応じて高度に親水化するコーティング組成物を提供すること。

【解決手段】 粒径1～100nmの光触媒性酸化チタン粒子と、粒径1～100nmの酸化錫粒子が含有されているpH8～12若しくはpH0～5の水性液からなる室温固着可能なコーティング組成物であって、基材に塗膜を形成したときに200～400nmの紫外線を照射すると、それを応じて前記光触媒性酸化チタンが光励起され、以て親水性を呈するようになることを特徴とする親水性コーティング組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒径1～100nmの光触媒性酸化チタン粒子と、粒径1～100nmの酸化錫粒子が含有されているpH8～12若しくはpH0～5の水性液からなる室温固着可能なコーティング組成物であって、基材に塗膜を形成したときに200～400nmの紫外線を照射すると、それに応じて前記光触媒性酸化チタンが光励起され、以て親水性を呈するようになることを特徴とする親水性コーティング組成物。

【請求項2】 シリカ及び／又はシリコンで被覆された粒径1～100nmの光触媒性酸化チタン粒子と、粒径1～100nmの酸化錫粒子が含有されているpH8～12の水性液からなる室温固着可能なコーティング組成物であって、基材に塗膜を形成したときに200～400nmの紫外線を照射すると、それに応じて前記光触媒性酸化チタンが光励起され、以て親水性を呈するようになることを特徴とする親水性コーティング組成物。

【請求項3】 粒径1～100nmの光触媒性酸化チタン粒子と、粒径1～100nmの酸化錫粒子が含有されているpH8～12若しくはpH0～5の水性液からなる室温固着可能なコーティング組成物であって、基材に塗膜を形成した直後の水との接触角が30度以下であり、かつ基材に塗膜を形成したときに200～400nmの紫外線を照射すると、それに応じて前記光触媒性酸化チタンが光励起されて親水性を呈するようになり、以て降雨や水洗により表面付着堆積物が洗い流され前記塗膜表面を清浄な状態に維持可能となることを特徴とする清浄性コーティング組成物。

【請求項4】 シリカ及び／又はシリコンで被覆された粒径1～100nmの光触媒性酸化チタン粒子と、粒径1～100nmの酸化錫粒子が含有されているpH8～12の水性液からなる室温固着可能なコーティング組成物であって、基材に塗膜を形成した直後の水との接触角が30度以下であり、かつ基材に塗膜を形成したときに200～400nmの紫外線を照射すると、それに応じて前記光触媒性酸化チタンが光励起されて親水性を呈するようになり、以て降雨や水洗により表面付着堆積物が洗い流され前記塗膜表面を清浄な状態に維持可能となることを特徴とする清浄性コーティング組成物。

【請求項5】 粒径1～100nmの光触媒性酸化チタン粒子と、粒径1～100nmの酸化錫粒子が含有されているpH8～12若しくはpH0～5の水性液からなる室温固着可能なコーティング組成物であって、基材に塗膜を形成した直後の水との接触角が30度以下であり、かつ基材に塗膜を形成したときに200～400nmの紫外線を照射すると、それに応じて前記光触媒性酸化チタンが光励起されて親水性を呈するようになり、以て流水が付着して水滴が形成されるのが防止されるようになることを特徴とする視界確保性コーティング組成物。

【請求項6】 シリカ及び／又はシリコンで被覆された粒径1～100nmの光触媒性酸化チタン粒子と、粒径1～100nmの酸化錫粒子が含有されているpH8～12の水性液からなる室温固着可能なコーティング組成物であって、基材に塗膜を形成した直後の水との接触角が30度以下であり、かつ基材に塗膜を形成したときに200～400nmの紫外線を照射すると、それに応じて前記光触媒性酸化チタンが光励起されて親水性を呈するようになり、以て流水が付着して水滴が形成されるのが防止されるようになることを特徴とする視界確保性コーティング組成物。

【請求項7】 粒径1～100nmの光触媒性酸化チタン粒子と、粒径1～100nmの酸化錫粒子が含有されているpH8～12若しくはpH0～5の水性液からなる室温固着可能なコーティング組成物であって、基材に塗膜を形成した直後の水との接触角が10度以下であり、かつ基材に塗膜を形成したときに200～400nmの紫外線を照射すると、それに応じて前記光触媒性酸化チタンが光励起されて親水性を呈するようになり、以て付着水が一様に拡がって曇りや翳りが生じるのが防止されるようになることを特徴とする防曇性コーティング組成物。

【請求項8】 シリカ及び／又はシリコンで被覆された粒径1～100nmの光触媒性酸化チタン粒子と、粒径1～100nmの酸化錫粒子が含有されているpH8～12の水性液からなる室温固着可能なコーティング組成物であって、基材に塗膜を形成した直後の水との接触角が10度以下であり、かつ基材に塗膜を形成したときに200～400nmの紫外線を照射すると、それに応じて前記光触媒性酸化チタンが光励起されて親水性を呈するようになり、以て付着水が一様に拡がって曇りや翳りが生じるのが防止されるようになることを特徴とする防曇性コーティング組成物。

【請求項9】 さらに水溶性高分子を含むことを特徴とする請求項1～8に記載のコーティング組成物。

【請求項10】 さらに、銀、銅、パラジウム、白金、ロジウム、プラチウム、ルテニウム、金、亜鉛、コバルト、鉄、ニッケル、ナトリウム、リチウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム又はそれら金属の化合物の群から選ばれる1種以上が添加されていることを特徴とする請求項1～9に記載のコーティング組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、室温～200度程度の温度で基材表面に塗膜が形成可能であり、かつ塗膜を形成することにより基材表面を高度の親水性にす、或いは維持可能とするコーティング組成物に関する。より詳しくは、本発明は、鏡、レンズ、板ガラスその他の透明基材の表面に塗膜を形成することにより、基材の曇

りや水滴形成を防止する防曇・防滴性コーティング組成物に関する。本発明は、また、建物や窓ガラスや機械装置や物品の表面に塗膜を形成することにより、表面が汚れるのを防止し、又は表面を雨により自己浄化（セルフクリーニング）若しくは水により容易に清掃するコーティング組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】基材表面が親水化されると、付着水滴が基材表面に一樣に拡がるようになるので、ガラス、レンズ、鏡等の透明性部材の曇りを有効に防止でき、湿分による失透を防止できる。また、流水が水滴状に付着するのを防止でき、雨天時の視界性確保や、シャワーがかかることによる浴室鏡の視界喪失防止等に役立つ。さらに、都市煤塵、自動車等の排気ガスに含有されるカーボンブラック等の燃焼生成物、油脂、シーラント溶出成分等の疎水性汚染物質が付着しにくく、付着しても降雨や水洗により簡単に落せるようになるので便利である。

【0003】このような事情から特に防曇塗料、外装防汚塗料の分野において、従来から親水性樹脂が提案されている（例えば、実開平5-68006号や、「高分子」、44巻、1995年5月号、p. 307）。また、親水化するための表面処理方法も提案されている（例えば、実開平3-129357号）。

【0004】しかしながら、従来提案されている親水性樹脂は水との接触角に換算して $30^{\circ} \sim 50^{\circ}$ 程度までしか親水化されず、十分な曇り防止効果が発揮できない。また無機粘土質からなる汚染物質の付着及び降雨、水洗による清浄性が充分でない。また、従来提案されている親水化するための表面処理方法（エッチング処理、プラズマ処理等）では、一時的に高度に親水化できてもその状態を長期間維持することができない。

【0005】本発明者らは、PCT/WO96/29375号において、基材表面に半導体光触媒含有層を形成すると、半導体光触媒の光励起に応じて表面が高度に親水化されることを発明し、この技術をガラス、レンズ、鏡、外装材、水回り部材等の種々の複合材に適用すれば、これら複合材に優れた防曇、清浄化等の機能を付与できることを提案した。この方法によれば、十分な曇り防止、視界確保効果が発揮され、疎水性汚染物質及び無機粘土質からなる汚染物質の付着及び降雨、水洗による清浄性が飛躍的に向上する。また光触媒半導体の光励起に応じて親水化された状態が維持、回復される。

【0006】また、本発明者らは、WO96/29375号において、光触媒性酸化チタン粒子とテトラエトキシシラン等のシリカの前駆体からなるコーティング剤においては、室温から 200°C 程度の低温で基材に固着可能であり、かつ該コーティング剤を基材に塗布することにより、基材表面を光触媒半導体の光励起に応じて高度に親水化しうることや $0.004\text{mW}/\text{cm}^2$ 程度の微弱な紫外線照射でも親水性を長期間維持しうること

示した。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、光触媒性酸化チタン粒子とテトラエトキシシラン等のシリカの前駆体からなるコーティング剤は、テトラエトキシシランが水中では徐々に加水分解し縮重合することによりシロキサン樹脂が生成しかつそれが時間の経過とともに高分子量化するために、長期間水性液の状態で保存すると、塗膜外観や耐摩耗性等の製膜性を損ねる場合があった。そのため前記コーティング剤は、光触媒性酸化チタン粒子の水性液とシリカの前駆体液（或いはその有機溶剤溶液）との二液タイプにするか、或いは有機溶剤を溶媒とする一液タイプにする必要があった。

【0008】二液タイプは一液タイプに比較してコーティング時の作業が繁雑であり、有機溶剤を溶媒とする一液タイプでは、有機溶剤の揮発に伴う作業性や環境への影響に問題がある。そこで、本発明では、作業上の繁雑さが少なくかつ安全であり、環境への影響も少ない一液タイプの水性液からなり、室温から 200°C 程度の低温で基材に固着可能であり、かつ塗膜表面が光触媒性酸化チタンの光励起に応じて高度に親水化しうるコーティング組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明では、上記課題を解決すべく、粒径 $1 \sim 100\text{nm}$ の光触媒性酸化チタン粒子と、粒径 $1 \sim 100\text{nm}$ の酸化錫粒子が含有されている $\text{pH} 8 \sim 12$ 若しくは $\text{pH} 0 \sim 5$ の水性液からなる室温固着可能なコーティング組成物であって、基材に塗膜を形成したときに $200 \sim 400\text{nm}$ の紫外線を照射すると、それに応じて前記光触媒性酸化チタンが光励起され、以て親水性を呈するようになることを特徴とする親水性コーティング組成物、或いはシリカ及び／又はシリコンで被覆された粒径 $1 \sim 100\text{nm}$ の光触媒性酸化チタン粒子と、粒径 $1 \sim 100\text{nm}$ の酸化錫粒子が含有されている $\text{pH} 8 \sim 12$ の水性液からなる室温固着可能なコーティング組成物であって、基材に塗膜を形成したときに $200 \sim 400\text{nm}$ の紫外線を照射すると、それに応じて前記光触媒性酸化チタンが光励起され、以て親水性を呈するようになることを特徴とする親水性コーティング組成物を提供する。

【0010】本発明の好ましい態様においては、親水化の程度は、防曇性用途では水との接触角に換算して 10° 以下、より好ましくは 5° 以下；流滴による視界確保用途では水との接触角に換算して 30° 以下、より好ましくは 20° 以下；降雨や水洗による防汚性（清浄性）用途のうちの疎水性物質による汚れ（自動車等の排気ガスに含有されるカーボンブラック、大気中に浮遊する燃焼生成物、シーラント溶出成分等）に対しては水との接触角に換算して 50° 以下、より好ましくは 30° 以下；降雨や水洗による防汚性（清浄性）用途のうちの疎

水基及び親水基の双方を含む物質による汚れ（石鹸カス、カルボン酸系油脂、カルボン酸エステル系油脂等）に対しては水との接触角に換算して 30° 以下、より好ましくは 20° 以下；降雨や水洗による防汚性（清浄性）用途のうちの親水性物質による汚れ（粘土等）に対しては水との接触角に換算して 20° 以下、より好ましくは 5° 以下にする。

【0011】

【発明の実施の形態】次に、本発明の構成要素について説明する。ここでいう光触媒性酸化チタンとは、酸化チタン結晶の価電子帯中の電子の励起によって正孔或いは伝導電子を生成し、それによりおそらくは表面に局所的な論欠陥を生じ、平衡量以上の化学吸着水及び物理吸着水を吸着させる作用により、基材表面を親水化できる酸化チタンをさす。具体的物質としては、アナターゼ型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタン、ルチル型酸化チタンの群から選ばれる1種又は2種以上等が使用できる。光触媒性酸化チタン粒子としては、平均粒径が $1\sim 100\text{ nm}$ 、好ましくは $3\sim 50\text{ nm}$ のものをを用いるのがよい。また、光触媒性酸化チタン粒子の形状は、無定型、球状、板状、針状等のいずれでもよい。

【0012】シリカ及び／又はシリコンで被覆された光触媒性酸化チタン粒子とは、シリカ及び／又はシリコンで不完全に被覆され、シリカ及び／又はシリコンにより完全には電子遮蔽されずに前記光触媒性を発揮しうる酸化チタン粒子をいう。具体的にはモノマ、オリゴマ、或いは低分子量のポリマからなるシリカの前駆体及び／又はシリコンの前駆体で光触媒性酸化チタン粒子を被覆することにより作製されたものである。シリカ及び／又はシリコンで被覆することにより、 $\text{pH } 8\sim 12$ のアルカリ領域での光触媒性酸化チタン粒子の分散性が向上する。

【0013】ここでシリカの前駆体としては、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n -プロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン；メチルシリケート、エチルシリケート、プロピルシリケート、ブチルシリケート等のアルキルシリケート等が好適に利用できる。また、ここでシリコン前駆体としては、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリプロポキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、 n -プロピルトリブトキシシラン、イソプロピルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニル

トリプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等のシラン誘導体、その（部分）加水分解物、加水分解・縮合物の群から選ばれる1種以上等が好適に利用できる。

【0014】酸化錫粒子としては、平均粒径が $1\sim 100\text{ nm}$ 、好ましくは $2\sim 50\text{ nm}$ のものをを用いるのがよい。酸化錫にはアンチモン等の金属がドーピングされているのもよい。

【0015】水溶性高分子を添加すると、室温硬化時の固着性が向上する。水溶性高分子としては、ヒドロキシアロキセルロース、ヒドロキシアロキセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール-ポリ酢酸ビニル共重合体、ウレタン、アミノ基含有縮合物、アクリレート等が利用できる。

【0016】銀、銅、パラジウム、白金、ロジウム、プラチウム、ルテニウム、金、亜鉛、コバルト、鉄、ニッケル、ナトリウム、リチウム、ストロンチウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム又はそれら金属の化合物の群から選ばれる1種以上が添加してもよい。銀、銅、亜鉛又はそれら金属の化合物の群から選ばれる1種以上を添加することで、抗菌性を付与することができる。パラジウム、白金、ロジウム、プラチウム、ルテニウム、金、コバルト、鉄、ニッケル又はそれら金属の化合物の群から選ばれる1種以上を添加することで、光半導体の光励起による酸化還元触媒性能を向上させることができる。ナトリウム、リチウム、ストロンチウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム又はそれら金属の化合物の群から選ばれる1種以上を添加することで、光半導体の光励起に応じた親水化性能を向上させることができる。

【0017】請求項1から10のコーティング組成物に、光触媒性酸化チタン及び酸化錫以外の無機酸化物を添加してもよい。該無機酸化物としてはシリカ、セリア、ジルコニア、アルミナ、無定型酸化チタン、酸化

10

20

30

40

50

錫、マグネシア、カルシア、イットリア、酸化マンガン、クロミア、酸化バナジウム、酸化銅、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化ルテニウム、ハフニア、酸化ストロンチウム、酸化銀、水ガラス、リチウムシリケートの群から選ばれる１種又は２種以上等が挙げられる。

【００１８】請求項１から１０のコーティング組成物に、層状酸化物、アパタイト、ゼオライト、活性炭、金属酸化物ゲル、金属水酸化物ゲル、ヒドロキシアパタイト、リン酸金属塩の群から選ばれる１種以上を添加してもよい。そうすることで、メチルメルカプタン、アンモニア、アルデヒド類等の悪臭やエチレン等の青果の鮮度喪失物質や NO_x 、 SO_x 等の有害気体等の分解反応において、本発明の部材表面への吸着性が増加し、光半導体の酸化還元触媒機能による上記物質の分解が一層促進される。

【００１９】本発明に使用できる基材としては、防曇及び流滴による視界確保用途においては、ガラス、透明プラスチック、レンズ、プリズム、鏡等の実質的に透明な基材である。より具体的には、浴室用又は洗面所用鏡、車両用バックミラー、歯科用歯鏡、道路鏡のような鏡；眼鏡レンズ、光学レンズ、写真機レンズ、内視鏡レンズ、照明用レンズ、半導体製造用レンズのようなレンズ；プリズム；建物や監視塔の窓ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗り物の窓ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、スノーモービル、オートバイ、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗り物の風防ガラス；防護用又はスポーツ用ゴーグル又はマスク（潜水用マスクを含む）のシールド；ヘルメットのシールド；冷凍食品陳列ケースのガラス；計測機器のカバーガラス、及びそれら物品に貼着可能なフィルム、ワッペン等である。

【００２０】本発明に使用できる基材としては、降雨による自己浄化が期待できる屋外用途においては、例えば、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、紙、それらの組合せ、それらの積層体、それらの塗装体等である。より具体的には、外壁や屋根のような建物外装；窓枠；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、自転車、オートバイのような乗物の外装及び塗装；窓ガラス；看板、交通標識、防音壁、ビニールハウス、碑子、乗物用カバー、テント材、反射板、雨戸、網戸、太陽電池用カバー、太陽熱温水器等の集熱器用カバー、街灯、舗道、屋外照明、人工滝・人工噴水用石材・タイル、橋、温室、外壁材、壁間や硝子間のシーラー、ガードレール、ベランダ、自動販売機、エアコン室外機、屋外ベンチ、各種表示装置、シャッター、料金所、料金ボックス、屋根樋、車両用ランプ保護カバー、防塵カバー及び塗装、機械装置や物品の塗装、広告塔の外装及び塗装、構造部材、及びそ

れら物品に貼着可能なフィルム、ワッペン等である。

【００２１】本発明に使用できる基材としては、水洗による清浄化が期待できる用途においては、例えば、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、紙、それらの組合せ、それらの積層体、それらの塗装体等である。より具体的には、上記屋外用途部材が含まれることは勿論、その他に、建物の内装材、窓ガラス、住宅設備、トイレ用部材、便器、浴室用部材、浴槽、洗面化粧台、照明器具、台所用部材、台所用品、食器、食器乾燥器、換気扇、流し、調理レンジ、キッチンフード、食器洗浄機、キッチンバック、窓レール、窓枠、空調機、トンネル内壁、トンネル内照明、及びそれら物品に貼着可能なフィルム、ワッペン等である。

【００２２】本発明に使用できる基材としては、乾燥促進が期待できる用途においては、例えば、窓サッシ、熱交換器用放熱フィン、舗道、浴室用洗面所用鏡、ビニールハウス天井、洗面化粧台、自動車ボディ、浴室天井、冷蔵／冷凍ショーケース、浴槽エプロン及びそれら物品に貼着可能なフィルム、ワッペン等である。

【００２３】本発明に使用できる基材は上記以外にも着雪防止、気泡付着防止、生体親和性向上等に利用できる。着雪防止性は特に表面粗さ $1\mu\text{m}$ 以下の表面層を設けると顕著に優れた特性が得られ、例えば、雪国用屋根材、アンテナ、送電線及びそれら物品に貼着可能なフィルム、ワッペン等を含む基材に適用可能である。

【００２４】光触媒性酸化チタンの光励起は、光触媒性酸化チタン結晶の伝導電子帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー（すなわち短い波長）を有する光を光触媒性酸化チタンに照射して行う。より具体的には、光半導体がアナターゼ型酸化チタンの場合には波長 387nm 以下、ルチル酸化チタンの場合には波長 413nm 以下の光を含有する光線を照射する。上記光半導体の場合は、紫外線光源により光励起されるので、光源としては、蛍光灯、白熱電灯、メタルハライドランプ、水銀ランプのような室内照明、太陽光や、それらの光源を低損失のファイバーで誘導した光源、殺菌灯のような特殊光源等を利用できる。複合材表面の親水化に必要な、光半導体を光励起するために必要な光の照度は、 $0.0001\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上、好ましくは $0.001\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上、より好ましくは $0.01\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上である。また照射波長は人の目に触れる場所では 300nm 以上であるのが好ましい。

【００２５】請求項１～１０のコーティング組成物に含まれる酸化錫粒子の添加量は適宜決定されてよいが、例えば光触媒性酸化チタン粒子１重量部に対して１００重量部以下であり、より好ましくは５０重量部以下であり、最も好ましくは１０重量部以下である。また、 0.01 重量部以上が好ましく、より好ましくは 0.05 重

量部以上であり最も好ましくは 0.1 重量部以上である。

【0026】また請求項 9 及び 10 のコーティング組成物に含まれる水溶性高分子の添加量は適宜決定されてよいが、光触媒性酸化チタン粒子と酸化錫粒子の合計重量に対して 1 重量部以下であり、より好ましくは 0.5 重量部以下であり、最も好ましくは 0.2 重量部以下である。また、0.01 重量部以上が好ましく、より好ましくは 0.02 重量部以上であり最も好ましくは 0.05 重量部以上である。またコーティング液全体重量に対しては 0.1 重量部以下であり、より好ましくは 0.05 重量部以下であり、最も好ましくは 0.02 重量部以下である。また、0.0001 重量部以上が好ましく、より好ましくは 0.0005 重量部以上であり最も好ましくは 0.001 重量部以上である。

【0027】請求項 1～10 のコーティング組成物における溶媒の量は、上記した光触媒性酸化チタン粒子及び酸化錫粒子（及び水溶性高分子が添加されている場合にはこれも加算する）等の固形分量の濃度（以下、「固形分濃度」ということがある）を組成物中で 0.01～50 重量%、より好ましくは 0.05～20 重量%、最も好ましくは 0.1～10 重量%の範囲に置くのが好ましい。固形分濃度が 10 重量%を超えると、組成物が適用された表面が白濁した外観を有し又は干渉縞を有してしまうので、ペイント用途ならばよいが、透明薄膜を形成する必要のある用途には好ましくない。また、固形分濃度が 0.01 重量%未満であると、十分な親水性表面を効率良く形成することができなくなるおそれがある。より好ましい下限値は 0.1 重量%である。

【0028】請求項 1～10 のコーティング組成物は、上記の外に任意の成分を含むことができる。請求項 1～10 のコーティング組成物は、屈折率 2 以下である物質を含むことができる。屈折率 2 以下の物質の添加によって、適用された表面において可視光の反射を有効に防止できるとの利点が得られる。本発明による組成物に添加が可能な屈折率 2 以下の物質としては、シリカ（屈折率 1.5）、炭酸カルシウム（同 1.6）、水酸化カルシウム（同 1.6）、炭酸マグネシウム（同 1.5）、炭酸ストロンチウム（同 1.5）、ドロマイト（同 1.7）、フッ化カルシウム（同 1.4）、フッ化マグネシウム（同 1.4）、アルミナ（同 1.6）、ケイ砂（同 1.6）、ゼオライト（同 1.5）、モンモリロナイト（同 1.5）、カオリン（同 1.6）、セリサイト（同 1.6）、酸化第二鉄（同 1.8）、酸化イットリウム（同 1.9）等が挙げられる。

【0029】請求項 1～10 のコーティング組成物は、さらに界面活性剤を含むことができる。界面活性剤は、光触媒粒子 1 重量部に対して、10 重量部未満、より好ましくは、0.1～2 重量部程度添加されるのが好ましい。本発明による組成物に添加が可能な界面活性剤の例

としては、スルホン酸ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルアンモニウム塩、スルホン酸ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルナトリウム塩、脂肪酸カリセッケン、脂肪酸ナトリウムセッケン、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート、アルキルサルフェートソーダ塩、アルキルエーテルサルフェートソーダ塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートソーダ塩、アルキルサルフェート TEA 塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート TEA 塩、2-エチルヘキシルアルキル硫酸エステルナトリウム塩、アシルメチルタウリン酸ナトリウム、ラウロイルメチルタウリン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ラウリル 2 ナトリウム、ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリル 2 ナトリウム、ポリカルボン酸、オレオイルザルコシン、アミドエーテルサルフェート、ラウロイルザルコシネート、スルホ F A エステルナトリウム塩等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンアセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウラート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレエート、ソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、ポリエーテル変性シリコン、ポリエステル変性シリコン、ソルビタンラウラート、ソルビタンステアレート、ソルビタンパルミテート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタンオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンラウラート、ポリオキシエチレンソルビタンステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンオレエート、グリセロールステアレート、ポリグリセリン脂肪酸エステル、アルキルアルキロールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド、オキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンオクタデシルアミン、ポリオキシエチレンアルキルプロピレンジアミン、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンステアレート等のノニオン性界面活性剤；ジメチルアルキルベタイン、アルキルグリシン、アミドベタイン、イミダゾリン等の両性界面活性剤；オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライ

ド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、1-ヒドロキシ-2-アルキルイミダゾリン4級塩、アルキルイソキノリニウムブロマイド、高分子アミン、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルイミダゾリン4級塩、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、アルキルプロピレンジアミン酢酸塩、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤等が挙げられる。

【0030】請求項1~10のコーティング組成物は、pH調整のために酸又は塩基を含むことができる。請求項1~10のコーティング組成物に添加が可能な酸の例としては、硝酸、硫酸、塩酸、プロピオン酸、酢酸、マレイン酸、アジピン酸、フマル酸、フタル酸、吉草酸、クエン酸、乳酸、酪酸、リンゴ酸、ピクリン酸、ギ酸、炭酸、リン酸、シュウ酸、フッ酸、リボ酸、フェノール、p-トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸塩素酸、オキサロ酢酸、コハク酸、グルタル酸、アコニット酸、ビルビン酸、亜硝酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、ラウリル酸、リノール酸、オレイン酸、パルミチン酸等が挙げられる。請求項1~10のコーティング組成物に添加が可能な塩基の例としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ナトリウムメチラート、酢酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム、酢酸カリウム、ギ酸カリウム、プロピオン酸カリウム、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

【0031】請求項1~10のコーティング組成物は、部材の表面に適用されたとき平滑な表面を形成できるよう、レベリング剤を少量含んでなることができる。レベリング剤の添加は、とりわけ大型の物品に本発明による組成物を適用する場合に有利である。エチレングリコール、モノアセトンアルコール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-プロポキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジアセトンアルコール、セロソルブ等が好適に利用できる。

【0032】請求項1~10のコーティング組成物は、

ブリキ容器やライニング金属からなる容器に保管する場合、さらに金属部材上に適用される場合には、pH3~5程度の弱酸性又はpH8~12程度の塩基性であるのが好ましい。

【0033】請求項1~10のコーティング組成物は、さらに、場合により、顔料、染料、保存安定剤、噴射剤等を添加することが可能である。

【0034】本発明による組成物は、その表面を親水性としたい部材の表面に適用され、その後乾燥固化されて薄膜とされる。ここで乾燥は自然乾燥又は加熱による乾燥のいずれであってもよい。

【0035】部材表面に塗膜により形成される表面層の膜厚は、0.4μm以下にするのが好ましい。そうすれば、光の乱反射による白濁を防止することができ、表面層は実質的に透明となる。さらに、表面層の膜厚を、0.2μm以下にすると一層好ましい。そうすれば、光の干渉による表面層の発色を防止することができる。また、表面層が薄ければ薄いほどその透明度は向上する。更に、膜厚を薄くすれば、表面層の耐摩耗性が向上する。このような薄膜を形成するためには、本発明による組成物を部材表面に0.0001~20mg/cm²程度適用するのが好ましく、より好ましくは0.0005~1mg/cm²程度の範囲である。

【0036】本発明による組成物の部材表面への適用方法は適宜選択されてよいが、例えばスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法、刷毛塗り、バーコーティング法、スポンジ塗り等の方法が好適に利用できる。

【0037】

【実施例】実施例1. (酸化チタン+酸化錫、固形分濃度10重量%)

表面をシリカで被覆した酸化チタン粒子を分散したゾル(pH7、固形分濃度10重量%、平均粒径約30nm)と、酸化錫ゾル(pH10、固形分濃度10重量%、平均粒径約3nm)を重量比1/9及び3/7になるように混合した液を、それぞれガラス基板上にフローコーティング法で塗布し、室温で乾燥固化させることにより、#1試料、#2試料を得た。作製試料について、製造直後の水との接触角、室内照明照射下での親水化/親水維持性能、耐摩耗性、耐水性を評価した。製造直後の水との接触角は#1試料(1/9)では5°、#2試料では(3/7)では2°であった。室内照明照射下での親水化/親水維持性能は、白色蛍光灯(東芝製、20W、FL20SS-W/18)により試料表面に照度0.01mW/cm²の紫外線を照射し水との接触角の時間的変化を測定することにより評価した。#1試料では96時間後に2°まで下がり、その後、400時間経過後に測定しても2°を維持していた。#2試料では96時間経過後は2°であり、400時間経過後に測定し

でも 4° 程度の高度な親水性を維持した。耐摩耗性は、プラスチック消しゴムを用いた摺動試験で評価した。その結果、#1 試料、#2 試料共に 10 回摺動しても剥れなかった。耐水性は、24 時間室温にて試料を水中に半分浸漬し、室温で数時間乾燥後、目視にて、浸漬部と非浸漬部との外観を対比することにより行った。その結果、#1 試料、#2 試料共に異常は観察されなかった。

【0038】実施例 2. (酸化チタン+酸化錫、固形分濃度 5 重量%)

表面をシリカで被覆した酸化チタン粒子を分散したゾル (pH 7、固形分濃度 10 重量%、平均粒径約 30 nm) と、酸化錫ゾル (pH 10、固形分濃度 10 重量%、平均粒径約 3 nm) を重量比 1/9、3/7、5/5、7/3、9/1 になるように混合した液を、超純水で固形分濃度 5 重量%になるように希釈し、それぞれガラス基板上にフローコーティング法で塗布し、室温で乾燥固化させることにより、#3 試料～#7 試料を得た。作製試料について、製造直後の水との接触角、室内照明照射下での親水化/親水維持性能を評価した。製造直後の水との接触角は #3 試料～#7 試料のいずれも 2° であった。室内照明照射下での親水化/親水維持性能は、白色蛍光灯 (東芝製、20 W、FL 20 SS・W/18) により試料表面に照度 0.01 mW/cm² の紫外線を照射し、320 時間後及び 500 時間後の水との接触角を測定することにより評価した。#3 試料 (1/9) では 320 時間後は 3°、500 時間後も 3° を維持した。#4 試料 (3/7) では 320 時間後は 2°、500 時間後も 2° を維持した。#5 試料 (5/5) では 320 時間後には 0° となり、500 時間後も 2° を維持した。#6 試料 (7/3) では 320 時間後には 0° となり、500 時間後も 1° を維持した。#7 試料 (9/1) では 320 時間後は 2°、500 時間後も 2° を維持した。

【0039】実施例 3. (酸化チタン+酸化錫、固形分濃度 8 重量%)

表面をシリカで被覆した酸化チタン粒子を分散したゾル (pH 7、固形分濃度 10 重量%、平均粒径約 30 nm) と、酸化錫ゾル (pH 10、固形分濃度 10 重量%、平均粒径約 3 nm) を重量比 1/9 及び 2/8 になるように混合した液を、超純水で固形分濃度 8 重量%になるように希釈し、それぞれガラス基板上にフローコー

ティング法で塗布し、室温で乾燥固化させることにより、#8 試料及び #9 試料を得た。作製試料について、製造直後の水との接触角、室内照明照射下での親水化/親水維持性能を評価した。製造直後の水との接触角は #8 試料、#9 試料のいずれも 3° であった。室内照明照射下での親水化/親水維持性能は、白色蛍光灯 (東芝製、20 W、FL 20 SS・W/18) により試料表面に照度 0.01 mW/cm² の紫外線を照射し、420 時間後の水との接触角を測定することにより評価した。その結果、#8 試料、#9 試料のいずれも 3° を維持した。

【0040】実施例 4. (酸化チタン+酸化錫+ヒドロキシエチルセルロース (HEC))

表面をシリカで被覆した酸化チタン粒子を分散したゾル (pH 7、固形分濃度 10 重量%、平均粒径約 30 nm) と、酸化錫ゾル (pH 10、固形分濃度 10 重量%、平均粒径約 3 nm) と、予め超純水で 5% 水溶液としておいたヒドロキシエチルセルロース (ダイセル化学、SP 400) を重量比 30/60/10、20/70/10、25/70/5、20/75/5、10/80/10、10/85/5、30/65/5、50/40/10、40/50/10 になるように混合した液を、超純水で固形分濃度 8 重量%になるように希釈し、それぞれガラス基板上にフローコーティング法で塗布し、室温で乾燥固化させることにより、#10 試料～#18 試料を得た。作製試料について、製造直後の水との接触角、室内照明照射下での親水化/親水維持性能、耐摩耗性、耐水性、塗膜の透明度、液の安定性を評価した。結果を表 1 に示す。尚、室内照明照射下での親水化/親水維持性能、白色蛍光灯 (東芝製、20 W、FL 20 SS・W/18) により試料表面に照度 0.01 mW/cm² の紫外線を照射し、96 時間後の水との接触角を測定することにより評価した。塗膜の透明度はヘイズメータの H 値 (%) により評価した。液の安定性は 6 日放置後の液の外観 (ゲル化、沈殿の有無) 及び製造直後の水との接触角、室内照明照射下での親水化/親水維持性能、耐摩耗性といった基本的特性の変化の有無により評価した。その他の評価項目の測定方法は実施例 1 と同様である。

【0041】

【表 1】

試料No	TiO ₂ /SnO ₂ /HEC	初期接触角	96h 後接触角	耐摩耗性	耐水性	H値 (%)	液安定性
#10	30/60/10	5°	3°	>70	○	0.52	
#11	20/70/10	14°	3°	>70	○	0.51	○
#12	25/70/15	6°	3°	>70	○	0.54	○
#13	20/75/5	11°	3°	>70	○	0.56	○
#14	10/80/10	25°	3°	>70	○		
#15	10/85/5	16°	3°	40	○	0.71	○
#16	30/65/5	5°	3°	24		0.64	○
#17	50/40/10	4°	3°	26	○	1.15	○
#18	40/50/10	4°	3°	70	○	0.85	○

【0042】#10試料～#18試料のいずれの試料も、製造直後の水との接触角は30°未満であった。#10試料～#18試料のいずれの試料も、室内照明照射下で3°まで親水化された。#10試料～#18試料のいずれの試料も、20回以上のプラスチック消しゴム摺動に耐えた。#10試料～#18試料のうちの測定した試料について、耐水性、液安定性は良好であった。#10試料～#18試料のうちの測定した試料について、ヘイズメータのH値は2%未満であり概ね透明であった。

【0043】実施例5。（酸化チタン+酸化錫+PV A、固形分5重量%）
表面をシリカで被覆した酸化チタン粒子を分散したゾル（pH7、固形分濃度10重量%、平均粒径約30nm）と、酸化錫ゾル（pH10、固形分濃度10重量%、平均粒径約3nm）と、予め超純水で4%水溶液としておいた部分ケン化型PVA（日本合成ゴム、GL03）を重量比55/5/40、50/10/40、60/10/30、30/30/40、35/30/35、*

*50/25/25、35/35/30、50/40/10、10/60/30、20/60/20、20/70/10、10/80/10、15/80/5になるように混合した液を、超純水で固形分濃度5重量%になるように希釈し、それぞれガラス基板上にフローコーティング法で塗布し室温で乾燥固化させることにより、#19試料～#31試料を得た。作製試料について、製造直後の水との接触角、室内照明照射下での親水化/親水維持性能、耐摩耗性、耐水性を評価した。結果を表2に示す。尚、室内照明照射下での親水化/親水維持性能、白色蛍光灯（東芝製、20W、FL20SS・W/18）により試料表面に照度0.01mW/cm²の紫外線を照射し、200時間後の水との接触角を測定することにより評価した。その他の評価項目の測定方法は実施例1と同様である。

【0044】

【表2】

試料No	TiO ₂ /SnO ₂ /PVA	初期接触角	200h 後接触角	耐摩耗性	耐水性
#19	55/5/40	12°	0°		
#20	50/10/40	22°	3°	80	
#21	60/10/30	6°	0°		
#22	30/30/40	14°	2°		
#23	35/30/35	9°	0°		○
#24	50/25/25	14°	2°	10	
#25	35/35/30	5°	0°		
#26	50/40/10	6°	0°		○
#27	10/60/30	35°	3°	46	○
#28	20/60/20	17°	1°		○
#29	20/70/10	10°	0°		○
#30	10/80/10	16°	1°		○
#31	15/80/5	11°	0°		○

【0045】#19試料～#31試料のいずれの試料も、製造直後の水との接触角は40°未満であった。#19試料～#31試料のいずれの試料も、室内照明照射下で3°まで親水化された。#19試料～#31試料のうちの測定した試料について、10回以上のプラスチック消しゴム摺動に耐えた。#19試料～#31試料のうちの測定した試料について、耐水性は良好であった。

【0046】実施例6。（酸化チタン+酸化錫+PV A、固形分8重量%）

表面をシリカで被覆した酸化チタン粒子を分散したゾル（pH7、固形分濃度10重量%、平均粒径約30nm）と、酸化錫ゾル（pH10、固形分濃度10重量%、平均粒径約3nm）と、予め超純水で4%水溶液としておいた部分ケン化型PVA（日本合成ゴム、GL03）を重量比20/60/20、20/70/10、10/80/10になるように混合した液を、超純水で固形分濃度8重量%になるように希釈し、それぞれガラス基板上にフローコーティング法で塗布し室温で乾燥固化

させることにより、#32試料～#34試料を得た。作製試料について、製造直後の水との接触角及び室内照明照射下での親水化／親水維持性能を評価した。製造直後の水との接触角は#32試料(20/60/20)では32°、#33試料(20/70/10)では27°、#34試料(10/80/10)では30°であった。室内照明照射下での親水化／親水維持性能は、白色蛍光灯(東芝製、20W、FL20SS・W/18)により試料表面に照度0.01mW/cm²の紫外線を照射し、144時間後の水との接触角を測定することにより 10

評価した。その結果、#8試料、#9試料のいずれも30°まで親水化された。

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、作業上の繁雑さが少なくかつ安全であり、環境への影響も少ない液の安定性にも優れた一液タイプの水性液からなり、室温から200度程度の低温で基材に固着可能であり、かつ塗膜表面が光触媒性酸化チタンの光励起に応じて高度に親水化しうるコーティング組成物を提供することができる。